

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01802443.2

C09J183/14  
C09J183/07 C09J183/05  
C09J185/00 G02B 3/00  
G02B 6/26 G02B 6/30  
G02B 7/00 C03C 27/10

[43]公开日 2003年1月1日

[11]公开号 CN 1388823A

[22]申请日 2001.8.14 [21]申请号 01802443.2

[30]优先权

[32]2000.8.17 [33]JP [31]247201/00

[32]2000.9.13 [33]JP [31]277995/00

[86]国际申请 PCT/JP01/07015 2001.8.14

[87]国际公布 WO02/14451 日 2002.2.21

[85]进入国家阶段日期 2002.4.17

[71]申请人 日本板硝子株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 中村浩一郎 堀雅宏

山本博章

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书4页 说明书33页 附图4页

[54]发明名称 粘结剂组合物和使用该组合物的光学  
装置

[57]摘要

一种用耐热性好,减少固化时的泡产生,不产生因泡等产生的白浊等缺点的粘接层把光纤部件接合起来构成的光学装置。该光学装置利用光学透明的粘接层把至少2个光学透明的光学部件粘接起来而构成。上述粘接层由选自硅、钛、锆、铝以及锗的至少1种金属原子以及含有氧原子的基体组成,上述网络形成原子的至少一部分通过具有2~8个碳原子的多价烃基和其它的金属原子进行接合,而且直接键合到选自烷基、芳基、一价含氟烃基以及一价含硫的烃基组成的群的至少1种一价烃基上,把上述金属原子、上述多价烃基以及上述1价烃基的含量,调节成使得上述粘接层的折射率值近似于至少2个光学透明性光学部件的折射率的值。也提供用于形成上述粘接层的粘接性组合物。

1、 一种利用光学透明的粘接层粘接至少 2 个光学透明的光学部件而形成的光学装置，其特征在于，上述粘接层由选自硅、钛、锆、铝以及锆的至少 1 种金属原子以及含有氧原子的基体构成，上述金属原子的至少一部分通过具有 2~8 个碳原子的多价烃基与其它的金属原子相接合，而且直接与选自烷基、芳基、一价含氟烃基以及一价含硫的烃基的至少 1 种一价烃基键合，并且，把上述金属原子、上述多价烃基以及上述 1 价烃基的各自含量，调节成使得上述粘接层的折射率值近似于上述至少 2 个光学透明性光学部件的折射率的值。

2、 如权利要求 1 所述的光学装置，其中，在相互邻接的 2 个光学部件的折射率分别为  $n_1$  和  $n_2$  (其中， $n_1 \neq n_2$ ) 时，该 2 个光学部件之间的粘接层具有用下述式表示的折射率  $n_3$ 。

$$\sqrt{(n_1 \cdot n_2)} - ((\sqrt{(n_1 \cdot n_2)} - n_2)/3) - 0.05 \leq n_3 \leq \sqrt{(n_1 \cdot n_2)} + ((n_1 - \sqrt{(n_1 \cdot n_2)})/3) + 0.05$$

. . . . . (1)

3、 如权利要求 1 所述的光学装置，其中，在相互邻接的 2 个光学部件的折射率分别为  $n_1$  和  $n_2$  (其中， $n_1 \neq n_2$ ) 时，该 2 个光学部件之间的粘接层具有用下述式 2 表示的折射率  $n_3$ 。

$$\sqrt{(n_1 \cdot n_2)} - ((\sqrt{(n_1 \cdot n_2)} - n_2)/4) - 0.03 \leq n_3 \leq \sqrt{(n_1 \cdot n_2)} + ((n_1 - \sqrt{(n_1 \cdot n_2)})/4) + 0.03$$

. . . . . (2)

4. 如权利要求 1~3 中的任意一项所述的光学装置，其中，粘接层分别以 0.01~30 重量% 和 30~80 重量% 含有多价烃基和一价烃基。

5. 如权利要求 1~3 中的任意一项所述的光学装置，其中，粘接层由含有下述成分 (A1)、(B1) 以及 (C) 的粘接剂组合物的固化物构成：

(A1) 在 1 个分子中至少具有 2 个与硅原子结合的碳数为 4 以下的链烯基的有机聚硅氧烷，

(B1) 在 1 个分子中至少有 2 个与硅原子结合的氢原子的有机氢聚

硅氧烷,

(C)铂类催化剂。

6、如权利要求 1~3 中的任意一项所述的光学装置, 其中, 粘接层由含有下述成分 (A2)、(B2)、(C)和(D)的粘接剂组合物的固化物构成:

(A2) 在 1 个分子中至少具有 2 个键合到硅原子上的碳数为 4 以下的链烯基, 而且具有 1000 以上的分子量的有机聚硅氧烷,

(B2) 在 1 个分子中至少具有 2 个键合到硅原子上的氢原子, 而且具有 1000 以上的分子量的有机氢聚硅氧烷,

(C)铂类催化剂, 以及

(D)选自在 1 个分子中至少具有 3 个键合到硅原子上的碳数为 4 以下的链烯基, 而且具有小于 1000 分子量的有机硅化合物(D-1)、和在 1 个分子中至少具有 3 个键合到硅原子上的氢原子, 而且具有小于 1200 分子量的有机环状硅化合物(D-2)的至少 1 种有机硅化合物。

7、根据权利要求 1 所述的光学装置, 其中, 光部件为光纤、透镜、滤光片、光波导、衍射光栅或光有源元件。

8、根据权利要求 1 所述的光学装置, 其中, 邻接的光部件内的 1 个为光纤, 另一个为透镜、滤光片或光波导。

9、根据权利要求 1 所述的光学装置, 其中, 邻接的光部件都是光纤。

10、根据权利要求 1 所述的光学装置, 其中, 光部件由玻璃、塑料或有机无机复合材料制成。

11、权利要求 1 所述的光学装置, 其中, 光部件由玻璃制成。

12、一种粘接剂组合物。其中, 含有下述成分(A1)、(B1)以及(C):

(A1) 在 1 个分子中至少有 2 个键合到硅原子上的碳数为 4 以下的链烯基的有机聚硅氧烷、

(B1) 在 1 个分子中至少有 2 个键合到硅原子上的氢原子的有机氢聚硅氧烷、

(C)铂类催化剂。

13、如权利要求 12 所述的粘接剂组合物，其中，上述成分(A1)在 25℃下具有 100 ~ 250000cS 的粘度。

14、如权利要求 12 或 13 所述的粘接剂组合物，其中，相对于上述(A1)成分含量中的链烯基的总个数，在上述(B1)成分的含量中所含上述氢原子个数是 0.4 ~ 6.0 倍，上述(C)成分，相对于上述(A1)成分和上述(B1)成分的总重量含有 10 ~ 1000ppm。

15、一种粘接剂组合物，其中，含有下述成分 (A2)、(B2)、(C)和 (D)：

(A2)在 1 个分子中具有 2 个键合到硅原子上的碳数为 4 以下的链烯基，而且具有 1000 以上的分子量的有机聚硅氧烷，

(B2) )在 1 个分子中至少具有 2 个键合到硅原子上的氢原子，而且具有 1000 以上的分子量的有机氢聚硅氧烷，

(C)铂类催化剂，以及

(D)选自在 1 个分子中至少具有 3 个键合到硅原子上的碳数为 4 以下的链烯基，而且具有小于 1000 的分子量的有机硅化合物(D-1)、和在 1 个分子中至少具有 3 个键合到硅原子上的氢原子，而且具有小于 1200 的分子量的有机环状硅化合物(D-2)的至少 1 种有机硅化合物。

16、根据权利要求 15 所述的粘接剂组合物，其中，在上述(B2)成分和上述(D-2)成分中，对于上述(A2)成分含量中的链烯基以及上述(D-1)成分含量中的链烯基的总个数，含有 0.4 ~ 6.0 倍的个数的上述氢原子，上述(C)成分，对于上述(A2)成分、上述(B2)成分和上述(D)成分的总重量，含有 10 ~ 1000ppm，(D)成分，对于上述(A2)成分和上述(B2)成分的总量，含有 0.1 ~ 40 重量%。

17、如权利要求 15 或 16 所述的粘接剂组合物，其中，上述(D)成分为具有 3 ~ 8 个硅原子的低聚物。

18、如权利要求 15 或 16 所述的粘接剂组合物，其中，(D-1)成分为：硼乙烯基二甲基硅氧化物、六乙烯基二硅氧烷、甲基丙烯酰氧基丙基三(乙烯基二甲基硅氧基)硅烷、八乙烯基-T8-倍半硅氧烷、五乙烯基五甲基环五硅氧烷、四烯丙氧基硅烷、四烯丙基硅烷、四(2-甲

基丙烯酰氧基乙氧基)硅烷、四(乙烯基二甲基硅氧基)硅烷、1, 1, 3, 3-四乙基二甲基二硅氧烷、四乙基硅烷、1, 3, 5, 7-四乙基-1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氮烷、1, 3, 5, 7-四乙基-1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷、三(乙烯基二甲基硅氧基)甲基硅烷、三(乙烯基二甲基硅氧基)苯基硅烷、三乙基氯硅烷、三乙基乙氧基硅烷、三乙基甲氧基硅烷、三乙基甲基硅烷、1, 3, 5-三乙基-1, 1, 3, 5, 5-五甲基三硅氧烷、三乙基硅氧烷、1, 3, 5-三乙基-1, 3, 5-三甲基环三硅氮烷或 1, 3, 5-三乙基-1, 3, 5-三甲基环三硅氧烷。

19、如权利要求 15 或 16 所述的粘接剂组合物, 其中, (D-2)成分为: 氢化-T8-倍半硅氧烷、八(二甲基硅氧基)T8-倍半硅氧烷、甲基氢化环硅氧烷、五甲基环戊硅氧烷、苯基氢化环硅氧烷、1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷、1, 3, 5, 7-四乙基环四硅氧烷或 1, 3, 5, 7-四乙基-2, 4, 6, 8-四甲基环四硅氮烷。

20、如权利要求 15 或 16 所述的粘接剂组合物, 其中, 上述(D-1)成分为: 1, 3, 5-三乙基-1, 3, 5-三甲基环三硅氧烷或 1, 3, 5, 7-四乙基-1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷, 并且(D-2)成分为: 1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷、1, 3, 5, 7-四乙基环四硅氧烷、1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷。

21、如权利要求 15 所述的粘接剂组合物, 其中, 上述(A2)成分在 25℃下具有 100~250000cS 的粘度。

## 粘接剂组合物和使用该组合物的光学装置

### 技术领域

本发明涉及一种由光学性透明的粘接材料粘接光学部件构成的光学装置以及用于形成该装置的粘接剂组合物。

### 已有技术

近年来,随着互联网的普及,增大通信容量的技术越来越重要。对于在这些光纤通信系统中使用的光部件、光学元件组装中使用的接合技术需要具有高可靠性,同时也需要具有精密的折射率匹配性(光路接合用)、精密的位置精度(透镜等接合用)、高耐热性(焊料耐热、真空制膜时的耐热性)等特性。在此之前,对于光学部件的组装人们提出了或者使用焊接、激光熔接、丙烯酸或环氧树脂等有机粘接剂,或者使用溶胶-凝胶法等有机无机复合材料制成的粘接剂的方案。例如(i)在1998年 Proceedings of the 48<sup>th</sup> ECTC 1178页~1185页提出的氟化或含硫的环氧粘接剂、环氧丙烯酸粘接剂的方案。(ii)在1996 Journal of Non-Crystalline Solids 80卷、557页~563页,或(iii)Intl.Congr. On Glass.S29~436页上报导的溶胶-凝胶法得到的有机无机粘接剂的方案。(iv)在日本专利第1829914号(特开昭62-297369)中公开了使用醇盐和金属盐组成的溶胶凝胶粘接剂的光学元件、(V)在专利登记号2786996中公开了使用由硅酸盐和醇盐组成的粘接剂的棱镜。另外,(Vi)在美国专利5991493中公开了使用有机无机复合粘接剂、例如聚二甲基硅氧烷、甲基三乙氧基硅烷和苯基三氟硅烷组成的溶胶水解得到的粘接剂的光学元件。

然而,这样的光学元件用的接合技术或粘接剂存在着如下问题。

焊接、激光熔接等方法固定位置精度不够,需要激光光源和高级的技术。另外,对于环氧粘接剂或丙烯酸粘接剂(i)来说,250℃以上的

耐热性(焊料耐热)差。至于使用醇盐或金属盐的粘接剂(ii~vi)，由于容易产生粘接层的凝集破坏，粘接层的粘接强度不够，另外，由于在水解反应中产生的醇或在脱水反应中生产的水会在加热固化期间内气化，所以存在着在透镜等光部件的接合中会剩下气泡，形成白浊、或得不到充分的粘接的问题。

#### 发明的公开

本发明的目的在于提供改善上述那样的问题，用粘接强度大，耐热性好，减小固化时产生的泡，不产生因泡等形成的白浊等缺点的粘接剂组合物制成的粘接层接合光学部件的光学装置。

本发明的另外的目的在于提供适合于在本发明的光学装置中使用的具有如上所述的各种特性的粘接剂组合物。

本发明另外的目的和优点通过以下说明将会了解得更加清楚。

根据本发明，本发明的上述目的和优点，第1，可以用下述光学装置实现：这是一种利用光学透明的粘接层粘接至少2个光学透明的光学部件而形成的光学装置，其特征在于：上述粘接层由含有选自硅、钛、锆、铝以及锗组成的组的至少1种金属原子以及含有氧原子的基体组成，上述金属原子的至少一部分通过具有2~8个碳原子的多价烃基和其它的金属原子键合，而且直接键合到选自烷基、芳基、一价含氟烃基以及一价含硫的烃基组成的组的至少1种一价烃基上，然后，调节上述金属原子、上述多价烃基以及上述1价烃基的含量，使得上述粘接层的折射率值近似于所述至少2个光学透明性光学部件的折射率的值。

根据本发明，本发明的上述目的以及优点，第2，可以用含有下述成分(A1)、(B1)以及(C)的粘接剂组合物(下面称作第1粘接剂组合物)实现。

(A1) 在1个分子中至少有2个键合到硅原子上的碳数为4以下的链烯基的有机聚硅氧烷，

(B1) 在1个分子中至少有2个键合到硅原子上的氢原子的有机氢聚硅氧烷，

(C)铂类催化剂。

另外,根据本发明,本发明的上述目的以及优点,第3,可以用含有下述成分(A2)、(B2)以及(C)和(D)的粘接剂组合物(下面称作第2粘接剂组合物)实现。

(A2)在1个分子中含有2个键合到硅原子上的碳数为4以下的链烯基,而且具有1000以上分子量的有机聚硅氧烷,

(B2)在1个分子中含有至少2个键合到硅原子上的氢原子,而且具有1000以上分子量的有机氢聚硅氧烷,

(C)铂类催化剂,以及

(D)选自在1个分子中至少含有3个键合到硅原子上的碳数为4以下的链烯基,而且具有小于1000分子量的有机硅化合物(D-1)、和在1个分子中至少含有3个键合到硅原子上的氢原子,而且具有小于1200分子量的有机环状硅化合物(D-2)组成的组中的至少1种有机硅化合物。

附图说明

图1是用于说明光纤之间用粘接剂进行粘接的剖面图。

图2是用于说明透镜之间用粘接剂进行粘接的剖面图。

图3是用于说明透镜和光纤用粘接剂进行粘接的剖面图。

图4是用于说明透镜和滤光器用粘接剂进行粘接的剖面图。

图5是用于说明光纤和光波导用粘接剂进行粘接的剖面图。

图6是用于说明透镜和透镜固定装置用粘接剂进行粘接的剖面图。

图7是用于说明透镜和套圈用粘接剂进行粘接的剖面图。

图8是用于说明光纤和光透镜和套圈用粘接剂进行粘接的剖面图。

发明的优选实施方案

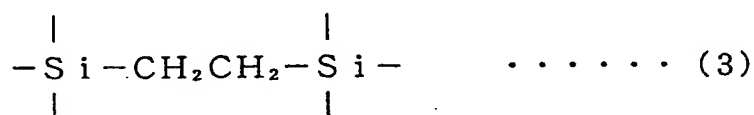
本发明的光学装置中的粘接层,由选自硅、钛、锆、铝以及锗组成的组的至少1种金属原子以及含有氧原子的基体组成。上述金属原子的至少一部分通过具有2~8个碳原子的多价烃基和别的金属原子键合,而且直接键合到选自烷基、芳基、一价含氟烃基以及一价含硫的烃基组成的组的至少1种一价烃基上,然后,调节上述金属原子、



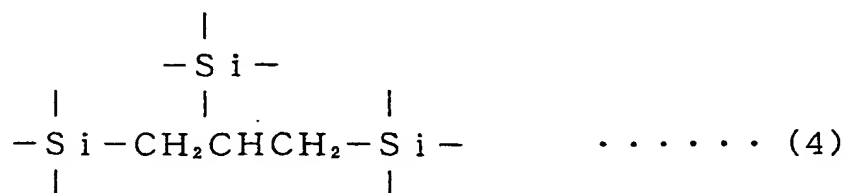
上述多价烃基, 以及上述 1 价烃基的各含量, 使得上述粘接层的折射率值近似于上述至少 2 个光学透明性光学部件的折射率的值。

作为形成构成本发明的粘接层化合物基本骨架的上述金属原子, 可以使用选自硅、钛、锆、铝以及锗组成的组的至少 1 种金属原子(以下有时称作形成网络的原子)。通过使用上述的金属原子可以提高粘接层的粘接强度, 而且可以调整折射率。例如通过使用硅原子, 可以得到具有优良耐热性、耐候性、耐湿度性、耐药品性的粘接层。另外, 通过单独或者和其它元素例如硅混合使用钛、锆、铝以及锗, 可以得到具有优良的耐热性、耐风化性、耐湿度性、耐药品性的粘接层。此外, 采用单独或与别的元素, 例如硅进行混合起来使用钛、锆、铝和锗形成基体的办法, 就可以得到耐热性、耐风化性、耐湿度性、耐药品性优良, 而且折射率值增大的粘接层。在本发明中, 形成网络的原子的至少一部分通过如上所述的具有 2~8 个碳原子的多价烃基, 和其它的网络形成原子进行键合。

在上述网络形成原子都是硅, 且上述多价烃基为 2 价烃基、例如为亚乙基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )的场合下, 在粘接层中存在着一个硅原子通过亚乙基和其它硅原子进行键合的可以用下式(3)表示的结构。



此外, 在上述网络形成原子为硅, 且上述多价烃基为 3 价烃基、例如为 1, 2, 3- - 丙三基的场合下, 在粘接层中存在着一个硅原子通过 1, 2, 3- - 丙三基和其它硅原子键合起来的可以用下式(4)所示的结构。



这样, 采用使本发明的粘接层具有通过多价烃基使网络形成原子之

间进行键合的结构的做法，与网络形成原子之间通过氧原子键合的已有的结构相比，由于粘接层的弹性增强，脆性减少，故因难以产生凝集破坏而使粘接强度增大。

另外，在本发明的粘接层中，上述网络形成原子的至少一部分，直接键合到选自烷基、芳基、一价含氟烷基和一价含硫烷基组成的组的至少1种一价烷基上。采用使该1价烷基存在于由上述网络形成原子和氧原子组成的基体中的办法，赋予上述基体耐氧化性、耐热性、耐溶剂性等性质。这样，通过具有网络形成原子之间通过一价烷基进行键合的结构，可以得到粘接材料的粘接强度和耐环境性(耐热性、耐风化性、耐湿度性、耐药品性)优良的材料。

当上述多价烷基在粘接层中含有过多的量时，由于相对而言硅氧烷的分子量就会减少，液体组合物的粘性变低，故涂敷作业性差。相反，当含量过少时，由于粘接层的粘接强度增大效果减少，同时，硅氧烷分子量相对增大粘性过大，故涂敷作业性变差。另外，当上述一价烷基在粘接层中含有过多时，和玻璃之间的粘接性降低，而含量过少时，则粘接层的耐氧化性等降低。上述粘接层优选分别含有0.01~30重量%以及30~80重量%的上述多价烷基以及上述一价烷基，更优选分别含有0.02~20重量%以及40~70重量%的上述多价烷基以及上述一价烷基。

在本发明的粘接层中，如上所述，含有2~8个碳原子的多价烷基。当该多价烷基的碳数过大时，粘接层的耐热性差，另外，还会因疏水性增大而使对玻璃及其它的光学元件表面的粘接层的密合性恶化。多价烷基的碳数需要2~8个，优选2~4个。作为2~4个碳的2价烷基例如有：亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、甲基亚乙基、乙基亚乙基、二甲基亚乙基、乙烯撑、丙烯撑、丁烯撑、甲基乙烯撑、乙基乙烯撑、二甲基乙烯撑以及甲基丙烯撑。作为2~4个碳的3价烷基，例如有1, 2, 3-丙三基以及1, 2, 4-丁三基。而且2~4个碳的4价烷基，例如有1, 3-丙二基-2-叉基、1, 3-丁二基-2-叉基、以及1, 4-丁二基-2-叉基。另外2~4个碳的5价烷基，例如有1, 3-丁二

基-2, 4-叉基以及 1, 4-丁二基-2, 3-叉基。这些 2~4 个碳的多价烃基的氢原子可以用重氢或氟、氯、溴等卤素取代。通过重氢或卤素取代, 就可以形成对通信波长  $1.55\mu\text{m}$  以及  $1.3\mu\text{m}$  透过性高的粘接层。其中, 从合成容易和耐热性的观点考虑优选亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、最优选亚乙基。

在本发明的粘接层中还含有一价烃基。一价烃基为烷基、芳基、一价含氟烃基或一价含硫烃基。这些一价烃基可以单独含有也可以混合含有 2 种以上。作为烷基, 例如作为优选的基, 可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、十八烷基之类的 1~18 个碳的烷基。作为芳基例如可以举出苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、联苯基和萘基等。作为一价含氟烃基例如可以举出三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基以及三氟丙基等。作为一价含硫烃基例如可以举出含有巯基、硫醚基、二硫醚基、多硫醚基或砜基的烃基。

这些一价烃基的氢原子可以用例如重氢或氟、氯、溴等卤素取代。通过重氢或卤素取代, 可以形成对通信波长  $1.55\mu\text{m}$  以及  $1.3\mu\text{m}$  透过性高的粘接层。其中, 从合成容易和耐热性、调整折射率的观点考虑, 优选甲基、苯基以及三氟甲基。

在本发明中上述网络形成原子、上述多价烃基以及上述一价烃基的各含量要调节成使得上述粘接层的折射率值近似于至少 2 个光学透明性光部件的折射率的值。具体地说, 将相互邻接的 2 个上述光部件的折射率设定为  $n_1$  和  $n_2$  ( $n_1 \geq n_2$ ), 该邻接的光部件之间的上述粘接层优选具有用下式(1)表示的折射率  $n_3$ 。该粘接层更优选具有用下式(2)表示的折射率  $n_3$ 。

$$\sqrt{(n_1 \cdot n_2)} - ((\sqrt{(n_1 \cdot n_2)} - n_2)/3) - 0.05 \leq n_3 \leq \sqrt{(n_1 \cdot n_2)} + ((n_1 - \sqrt{(n_1 \cdot n_2)})/3) + 0.05$$

..... (1)

$$\sqrt{(n_1 \cdot n_2)} - ((\sqrt{(n_1 \cdot n_2)} - n_2)/4) - 0.03 \leq n_3 \leq \sqrt{(n_1 \cdot n_2)} + ((n_1 - \sqrt{(n_1 \cdot n_2)})/4) + 0.03$$

..... (2)

例如, 光纤之间接合时, 若设折射率为 1.45, 则上述式(1)将变成  $1.40 \leq n_3 \leq 1.50$ , 上述式(2)则变成  $1.42 \leq n_3 \leq 1.48$ , 采用像这样地使折射率进行匹配的办法, 就可以得到光传递损失小的光学装置。另外, 对于光纤之外的其它的光部件例如透镜、滤光片、光波导、衍射光栅、光有源元件, 也可以通过匹配折射率的办法, 提供光传递损失少的光部件。

对本发明的粘接层的形成方法进行说明。

作为上述多价烃基和 2 个以上的网络形成原子形成键合的方法, 例如有: 采用预先使多价烃基和 2 个以上的网络形成原子键合的原料化合物的方法; 利用热·光聚合法使具有直接键合到金属化合物上的聚合性反应基的金属化合物反应形成的方法、利用链烯基化合物和 H 化硅化合物的氢化甲硅烷基化反应形成的方法等。使用预先将多价烃基和 2 个以上的网络形成原子键合的原料化合物的方法, 例如有以双(三烷氧基甲硅烷基)乙烷、双(三烷氧基甲硅烷基)丙烷、双(三烷氧基甲硅烷基)丁烷作为原料, 利用水解-脱水缩合反应形成的方法。利用热·光聚合法使直接键合到金属化合物上的聚合性反应基的金属化合物反应形成的方法, 例如有将乙烯基三烷氧基硅烷、乙烯基双末端聚二甲基硅氧烷等中混合有光自由基引发剂, 利用光照使其聚合而形成的方法。利用链烯基化合物和 H 化硅化合物的氢化甲硅烷基反应形成的方法, 例如有乙烯基双末端二甲基硅氧烷和 H 化二甲基硅氧烷利用铂催化剂进行的氢甲硅烷基化反应。在这些方法中, 从耐热性特别好, 可以防止反应的副生成物带来的气泡以及固化过程中收缩小等的观点考虑, 优选利用链烯基化合物和 H 化硅化合物的氢甲硅烷基化反应形成的方法。

下面对本发明的粘接剂组合物进行说明。首先对第 1 粘接剂组合物进行说明。

第 1 粘接剂组合物含有下述成分(A1)、(B1)以及(C)。

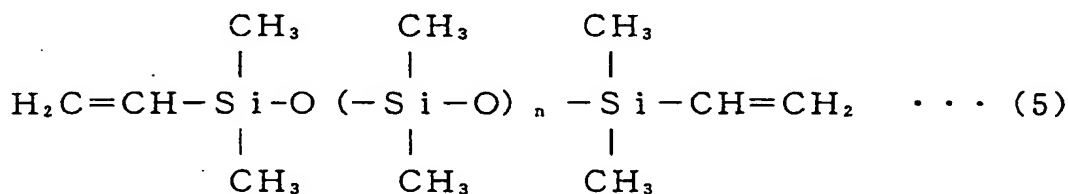
(A1) 在 1 个分子中至少有 2 个已键合到硅原子上的碳数为 4 以下的链烯基的有机聚硅氧烷,

(B1) 在 1 个分子中至少有 2 个已键合到硅原子上的氢原子的有机氢聚硅氧烷, 以及,

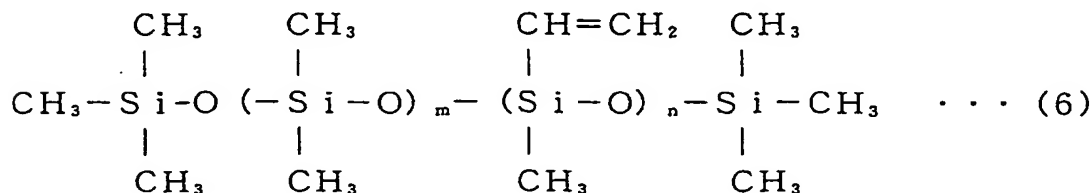
(C) 铂类催化剂。

作为上述(A1)成分中的碳数为 4 以下的链烯基, 例如有碳数为 2 的乙烯基、乙烯氧基、丙烯酰基、丙烯酰氧基; 碳数为 3 的丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰氧基等。

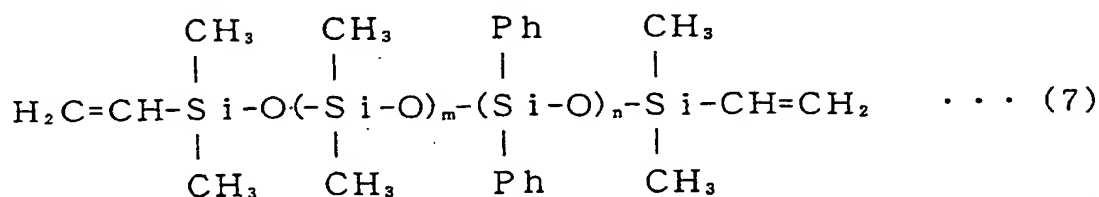
作为上述(A1)成分, 例如有如上所述的至少具有 2 个链烯基的 H 末端聚二甲基硅氧烷化合物、甲基 H 硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物化合物、聚甲基 H 硅氧烷化合物、聚乙基 H 硅氧烷化合物、聚苯基(二甲基 H 硅氧基)硅氧烷 H 末端化合物、甲基 H 硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物化合物以及甲基 H 硅氧烷-辛基甲基硅氧烷共聚物化合物。其中, 作为优选的物质, 例如有: 可以用下式(5)表示的双末端乙烯基二甲基硅氧烷聚合物、可以用下式 (6)表示的乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、下述式(7)表示的双末端乙烯基二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、可以用下式(8)表示的双末端乙烯基甲基三甲基丙基硅氧烷二甲基硅氧烷。考虑到涂敷作业性, 优选(A1)成分在 25℃下具有 100~250, 000cS 粘度者。



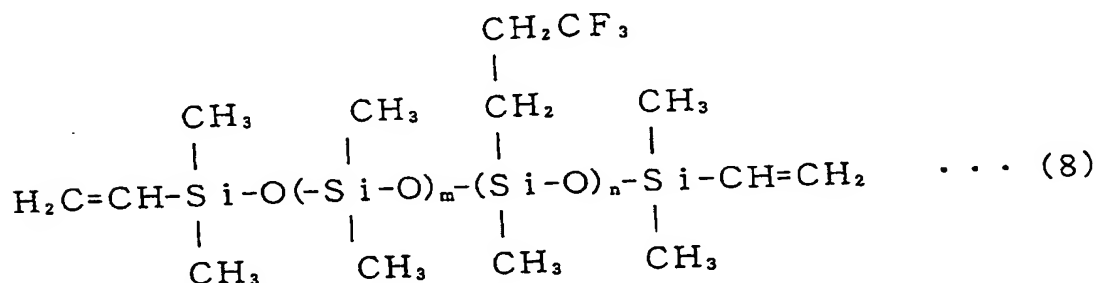
(n 为 3~1500)



(m=2~150, n=2~150)

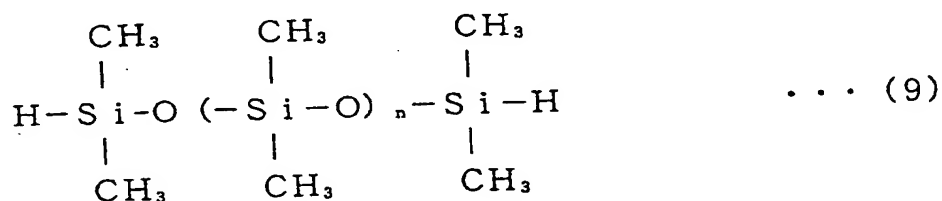


( $m = 2 \sim 150$ ,  $n = 2 \sim 300$ , Ph = 苯基)

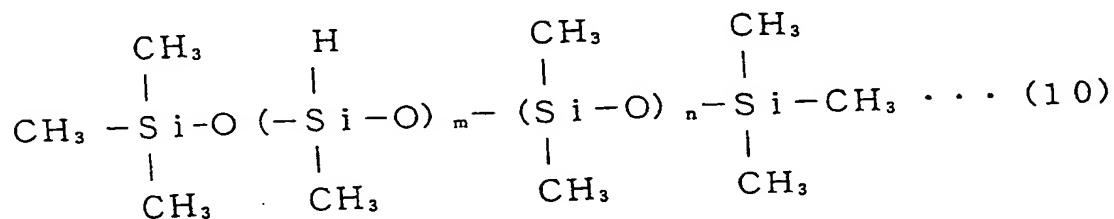


( $m = 2 \sim 300$ ,  $n = 2 \sim 150$ )

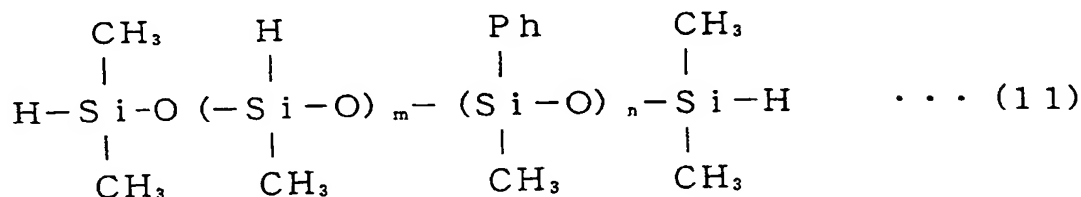
作为在1个分子中具有至少2个已键合到硅原子上的氢原子的有机氢聚硅氧烷化合物((B1)成分), 例如有可以用下式(9)表示的H末端聚二甲基硅氧烷化合物、下式(10)表示的甲基H硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物化合物、下述式(11)表示的聚苯基(二甲基H硅氧烷)硅氧烷H末端化合物、下式(12)表示的甲基三氟丙基硅氧烷(二甲基硅氧烷)共聚物、聚甲基(H)硅氧烷化合物、聚乙基H硅氧烷化合物、甲基H硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物化合物等。



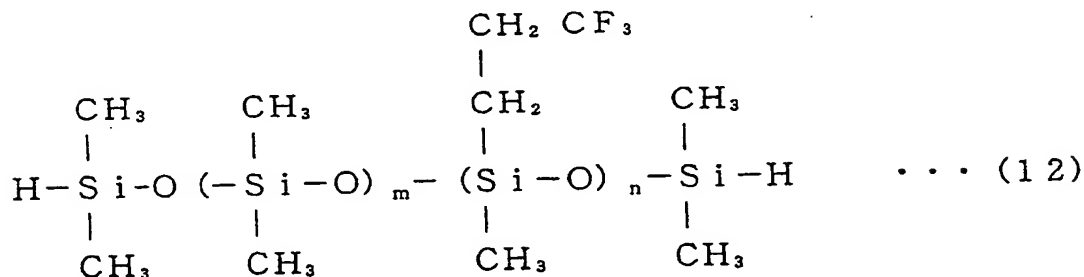
( $n = 3 \sim 150$ ),



( $m = 2 \sim 200$ ,  $n = 2 \sim 200$ )



(m=2~100, n=2~50)



(m=2~200, n=2~50)

在本发明的第1粘接剂组合物中使用的铂类催化剂(成分(C)), 例如有铂-硅氧烷配合物、铂-烯烃配合物、铂-(β-二酮)配合物、铂-偶氮配合物等。具体地说, 优选使用铂羰基乙烯基甲基配合物、铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物、铂-环乙烯基甲基硅氧烷配合物、铂-辛醛/辛醇配合物等。

第1粘接剂组合物中的(A1)成分以及(B1)成分的含量, 优选相对于上述(A1)成分的含量中的链烯基的总数来说, 在上述(B1)成分的含量中含有0.4~6.0倍, 更为理想地说含有0.6~4.0倍的个数的上述氢原子。而上述铂类催化剂(成分(C)), 相对于上述(A1)成分和上述(B1)成分的总重量来说, 由于含有10~1000ppm, 可以使之维持适当的固化速度, 而且具有适当的贮存寿命(pot life), 故是理想的。

本发明的第1粘接剂组合物, 除上述的成分(A1)、成分(B1)以及成分(C)之外, 还可以含有少量的选自硅、钛、锆、铝以及锗组成的组中的至少1种网络形成原子的四烷氧化物(铝的场合为三烷氧化物)以及这些单独或多个金属烷氧化物的缩合物。该成分在进行粘接层固化反应时, 虽然会因脱水、脱醇等而产生气泡以及体积收缩, 但是其含量只要是相对第1粘接剂组合物的总量为20重量%以下就没什么问题。

下面对本发明的第2粘接剂组合物进行说明。在构成本发明的第2粘接剂组合物的(A2)成分,是在分子中,具有2个链烯基的有机聚硅氧烷,其各链烯基具有直接键合到硅原子上,而且具有4个以下的碳原子。(A2)成分的硅氧烷骨架,可以是直链状,支链或环状中的任何一种,也可以是其混合物。作为4个以下碳数的链烯基,例如有乙烯基、烯氧基、烯丙基、烯丙基氧基、丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰氧基、1-丁烯基等,考虑到合成的容易程度,优选这些化合物,其中更优选乙烯基。作为链烯基之外的与硅原子键合的取代基,例如有甲基、乙基、丙基、丁基、己基、十二烷基等烷基、苯基等芳基、2-苯基乙基、2-苯基丙基等芳烷基、氯甲基、3,3,3-三氟丙基等取代烃基等。其中考虑到合成容易,且固化后可以容易地得到具有必要的物理和机械特性的聚合度,具有耐热性、可以调节折射率等,优选甲基、苯基以及3,3,3-三氟丙基组成的组中的1种及2种以上的取代基。上述(A2)成分,是将变成为加成反应型固化性聚有机硅氧烷的基体聚合物的成分。在A2成分中的要键合到硅原子上的全部有机基团中,优选含有0.04摩尔%以上的链烯基。(A2)成分的粘度没有特别限制,优选25℃为100cS以上。另外,在固化前需要流动性的场合下,优选250000cS以下。另外,在上述(A2)成分其分子量过小时,由于粘性降低,涂敷性恶化,所以,要具有1000以上的分子量。优选具有2000以上的分子量,更优选具有5000以上的分子量。

(A2)成分,例如有可以用上式(5)(其中,  $n=11 \sim 1500$ )表示的双末端乙烯基二甲基硅氧烷聚合物,可以用上述式(6)(其中,  $m=9 \sim 300$ ,  $n=2$ )表示的乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,可以用上述式(7)(其中,  $m=11 \sim 150$ ,  $n=4 \sim 300$ )表示的双末端乙烯基二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、可以用上述式(8)(其中,  $m=11 \sim 300$ ,  $n=5 \sim 150$ )表示的双末端乙烯基甲基三甲基丙基硅氧烷二甲基硅氧烷。

(B2)成分的聚有机氢硅氧烷,由于是利用和(A2)成分的含有链烯基的聚有机硅氧烷之间的加成反应,形成构成粘接层的基本骨架所必须的成分,故是在1个分子中至少具有2个键合到硅原子上的氢原子,



而且具有 1000 以上分子量的有机氢聚硅氧烷。优选使用直链状有机氢聚硅氧烷。(B2)成分中的氢原子之外的键合到硅原子上的有机基团, 例如有: 甲基、乙基、丙基、丁基、己基、十二烷基等烷基; 苯基等芳基; 2-苯基乙基、2-苯基丙基等芳烷基; 氯甲基、3, 3, 3-三氟丙基等取代烃基等。其中, 考虑到合成容易, 固化后容易获得具有必要物理和机械特性的聚合度, 具有耐热性, 可以调节折射率等, 优选使用选自甲基、苯基、以及 3, 3, 3-三氟丙基组成的组中的至少 1 种有机基团。另外上述(B2)成分, 当其分子量过小时, 由于因粘性降低而使涂敷性恶化, 所以要具有 1000 以上的分子量。

(B2) 成分, 例如有上述式(9)(其中,  $n=11 \sim 150$ )所示的 H 末端聚二甲基硅氧烷化合物、上述式(10)表示的甲基 H 硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物化合物、上述式(11)表示的聚苯基(二甲基 H 硅氧烷)硅氧烷 H 末端化合物、上述式(12)表示的甲基三氟丙基硅氧烷(二甲基硅氧烷)共聚物、聚甲基 H 硅氧烷化合物、聚乙基 H 硅氧烷化合物、甲基 H 硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物等。

作为在本发明的第 2 粘接剂组合物中使用的铂系催化剂((C)成分), 可以使用与对于第 1 粘接性组合物所例示的铂系催化剂相同的物质。铂系催化剂的添加量, 相对(A2)成分、(B2)成分以及(D)成分的总重量, 优选 10~1000ppm 的范围, 则可以使之维持适当的固化速度, 而且具有适当的贮存寿命。

在本发明的第 2 粘接剂组合物中使用的(D)成分, 是为了提高由(A2)成分的含有链烯基的聚有机硅氧烷和(B2)成分的氢聚有机硅氧烷的加成反应而形成的粘接层的物理和机械强度而添加进来的。(D)成分由于具有形成 3 维网络的交联剂的功能, 故每一个分子都必须具有 3 个以上的反应活性点。所谓该反应活性点, 指的是可以提供共价键、配位键、离子键、 $\pi$ - $\pi$ 键、偶极-偶极键等作用的部位。其中, 优选具有和成分(A2)和成分(B2)的反应部位链烯基、氢原子进行反应的部位。(D)成分, 选自在 1 个分子中至少有 3 个已键合到硅原子上的碳数为 4 以下的链烯基而且具有不足 1000 的分子量的有机硅化合物

(D-1)、以及在1个分子中至少有3个已键合到硅原子上的氢原子而且具有不足1200的分子量的有机环状硅化合物(D-2)组成的组的至少1种硅化合物组成。这些化合物具有优良的耐热性。(D)成分,当其分子量过大时,由于会因粘性增高而使涂附性恶化,所以,(D-1)成分和(D-2)分别具有不足1000的分子量和不足1200的分子量。优选(D-1)成分和(D-2)分别具有不足700的分子量和不足1100的分子量。在D成分为(D-1)成分的情况下,(D-1)成分中的各链烯基至少和3个分子的(B)成分中的1个氢原子反应并进行键合,成为在粘接层内部形成3维网络的枢轴。D成分为(D-2)成分的情况也是这样,(D-2)成分中的各氢原子和至少3个分子的(A)成分中的1个链烯基反应并结合。

作为(D-1)成分,例如有在1个分子内含有3个以上的链烯基的硅氧烷化合物、硅烷化合物以及硅氮烷化合物。具有3个乙烯基而且分子量小于1000的物质,例如有:三(乙烯基二甲基硅氧基)甲基硅烷(分子量:346.72)、三(乙烯基二甲基硅氧基)苯基硅烷(分子量:408.78)、三乙烯基氯硅烷(分子量:144.67)、三乙烯基乙氧基硅烷(分子量:154.37)、三乙烯基甲氧基硅烷(分子量:140.25)、三乙烯基甲基硅烷(分子量:124.26)、1,3,5-三乙烯基-1,1,3,5,5-五甲基三硅氧烷(分子量:272.57)、三乙烯基硅烷(分子量:110.22)、1,3,5-三乙烯基-1,3,5-三甲基环三硅氮烷(分子量:255.54)、1,3,5-三乙烯基-1,3,5-三甲基环三硅氧烷(分子量:258.50)、甲基丙烯酰氧基丙基三(乙烯基二甲基硅氧基)硅烷(分子量:458.85)、硼乙烯基二甲基甲硅烷氧化物(分子量:314.41);

含有4个以上的乙烯基而且分子量小于1000的物质,例如有:四(乙烯基二甲基硅氧基)硅烷(分子量:432.88)、1,1,3,3四乙烯基二甲基二硅氧烷(分子量:340.72)、四乙烯基硅烷(分子量:136.27)、1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氮烷(分子量:340.72)、1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(分子量:344.66)、八乙烯基-T8-倍半硅氧烷(シルセスキオサン)(分子量:633.04)、五乙烯基戊甲基环戊硅氧烷(分子量:430.82)、六乙烯基二硅氧烷(分子

量: 234.45);

含有3个以上的烯丙基、烯丙氧基或甲基丙烯酰氧基而且分子量小于1000的物质, 例如有: 四烯丙氧基硅烷(分子量: 256.37)、四烯丙基硅烷(分子量: 192.37)、四(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)硅烷(分子量: 544.66)。

作为(D-2)成分, 例如有在1个分子内含有3个以上的活性氢原子的环状硅氧烷化合物以及环状硅氮烷化合物。例如, 氢化-T8-倍半硅氧烷(分子量: 424.74, 8个氢)、八(二甲基硅氧基)T8-倍半硅氧烷(分子量: 1017.98, 8个氢)、甲基氢化环硅氧烷(分子量: 240~360, 3~5个氢)、五甲基环戊硅氧烷(分子量: 300.64, 5个氢)、苯基氢化环硅氧烷(分子量: 366.58~488.78, 3~4个氢)、四乙基环四硅氧烷(分子量: 296.61, 4个氢)、1, 3, 5, 7-四乙基-2, 4, 6, 8-四甲基环四硅氮烷(分子量: 348.78, 4个氢)、1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷(分子量: 240.51, 4个氢)、1, 3, 5-三甲基环三硅氧烷(分子量: 180.38, 3个氢)。另外括号中表示硅上结合的氢原子数。

这些(D)成分的含有率, 为了提高粘接层的机械强度和抗环境性, 优选对于(A2)成分和(B2)成分的总量为0.1重量%到40重量%, 更优选0.5重量%到25重量%。

另外, 粘接剂组合物中的(A2)成分、(B2)成分、(D-1)成分以及(D-2)成分的含量, 相对于上述(A2)成分含量中的链烯基以及上述(D-1)成分含量中的链烯基的合计总数, 优选在上述(B2)成分以及上述(D-2)成分中含有0.4~6.0倍, 更优选0.6~4.0倍的个数的上述氢原子。

在这些(D)成分中, 具有3~8个硅原子的低聚物由于具有下述优点: (1), 和上述(A2)成分、(B2)成分以及上述(C)成分的相容性良好; (2)由于沸点高难以在粘接层内产生泡, 或者难以将气体释放到外部; (3)耐热性好, 故被优选使用。特别是作为(D-1)成分, 使用1, 3, 5-三乙基-1, 3, 5-三甲基环三硅氧烷、以及1, 3, 5, 7-四乙基-1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷类的具有3~8个硅原子的环状低聚物, 是特别理想的。另外, 作为(D-2)成分, 特别优选使用1, 3, 5,

7-四乙基环四硅氧烷(分子量 296.61)、1, 3, 5, 7-四乙基环四硅氧烷以及 1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷之类的具有 3~8 个硅原子的环状低聚物。

使用本发明的第 1 或第 2 粘接剂组合物进行接合的粘接体, 可以是玻璃、塑料、金属等的无机材料、有机材料、有机无机复合材料中的任何一种。这时, 也可以预先在要和粘接剂组合物接触的粘接体的表面上形成底涂层。通过形成底涂层, 可以改善因界面剥离而导致的粘接性的降低。作为形成这些底涂层的化合物, 例如有: 在 1 个分子中至少具有 1 个硫原子而且至少具有 2 个已键合到硅原子上的烷氧基的含硫烷氧基硅烷化合物, 在 1 个分子中至少含有 1 个氮原子而且至少具有 2 个已键合在硅原子上的烷氧基的含氮烷氧基硅烷化合物, 在 1 个分子中至少含有 1 个环氧基而且至少有 2 个已键合在硅原子上的烷氧基的含环氧基烷氧基硅烷化合物等的硅烷偶联剂以及这些的水解·脱水缩合化合物。

本发明的第 1 或第 2 粘接剂组合物, 提供机械和物理强度、抗环境性、耐热性好的粘接层, 另外, 由于可以通过选择聚硅氧烷骨架的有机基团, 调整折射率, 故可以方便地用于光部件的接合。也可以用于 2 个以上光部件的光路和光路以外的接合, 以及光部件以外的用途。

采用把本发明的第 1 或第 2 粘接剂组合物用于 2 个以上光学透明性光部件的粘接的办法, 就可以得到上述本发明的光学装置。

下面, 对光部件进行说明。作为光部件, 例如可以举出光纤、透镜、滤光片、光波导、衍射光栅、光有源元件。光纤, 例如有单模型光纤、多模型光纤。透镜, 例如折射率分布透镜、球面透镜、非球面透镜、平凸透镜等。另外作为滤光片, 例如有由电解质多层膜组成的窄带滤光片、带通滤光片、偏光滤光片等。作为光波导, 例如有单模型光波导、多模型光波导等。这些光波导中也可以设有周期性地改变折射率的布喇格衍射光栅。构成这些光部件的材料, 是如上所述的材料, 例如玻璃材料、塑料材料、有机复合材料。

构成上述光部件的材料, 理想的是具有  $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$  以下的线膨胀

率。这是因为若基材的线膨胀率超过  $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，则在例如具有如聚丙烯( $9 \sim 15 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )的高热膨胀系数的塑料制品的场合下，在施加粘接剂后的加热过程中，在光部件和粘接层之间的界面上会发生剥离，或者在粘接层产生龟裂的缘故。通常的无机玻璃具有  $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$  以下的线膨胀率。另外，光部件优选至少要进行粘接的表面为氧化物。这是因为如果该被粘接表面不是氧化物的场合，则在粘接层的成型过程中粘接强度就要降低，在有些情况下，被粘接表面和粘接层就会在界面处产生剥离的缘故。理想的基材材质，例如有：硅酸盐类玻璃、硼酸系玻璃、磷酸系玻璃等氧化物玻璃、石英、陶瓷、环氧树脂、玻璃纤维强化聚苯乙烯等。金属不能直接用本发明的粘接层进行接合，但是，只要用氧化剂预先处理金属表面，就可以作为被粘接部件使用。

在组装这些光部件时，第1光部件和第2光部件之间配置、填充或展开光学透明性的本发明的粘接剂组合物，使其固化，就可以形成具有规定强度的接合部分。至于粘接剂的固化，通过增加固化催化剂的量，就可以得到在几分钟内固化的粘接剂组合物，另外通过减小固化催化剂的量，则可以得到具有数小时的有效寿命的粘接剂组合物。另外，还可以根据需要，通过加热处理来缩短固化时间。另外，还可以根据需要添加占总量的40%以下，理想的是30%以下反应延迟剂、固化促进剂。通过添加反应延迟剂、固化促进剂，就可以自由地控制固化时间。另外，通过添加增强剂，还可以提高强度。作为增强剂，例如有：有机微粒子和无机微粒子，考虑到耐热性，优选无机微粒子。无机微粒子例如有：二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化铈、碳酸钙等。这些增强剂的添加量，优选40%以下，更优选20%以下。为了确保粘接层的透明性，这些增强剂的粒径优选  $1\mu\text{m}$  以下，更优选  $0.5\mu\text{m}$  以下。另外，从透明性的观点来看，理想的是使要添加的增强剂的折射率实质上 and 基体折射率相等。

#### 实施例

下面用实施例详细地说明本发明。

第1原料(原料A~原料I)的制备:

### 原料 A

将二甲基二氯硅烷 0.039 摩尔(5g)、水 4 摩尔(72g)以及二甲基乙烯基氯硅烷 1 摩尔(120.6g)混合,使其在 60℃下反应 2 小时。减压下从反应混合物中除去水和未反应的二甲基乙烯基氯硅烷,脱水处理得到末端乙烯基聚二甲基硅烷(粘度: 1000cS、分子量: 28000、乙烯基含量 0.18 ~ 0.26 重量%)(原料 A)。

### 原料 B

将 1 摩尔二苯基二氯硅烷 (253.13g)、1 摩尔(129.3g)二甲基二氯硅烷、4 摩尔水(72g)、以及 1 摩尔二甲基乙烯基氯硅烷(120.6g)混合,使其在 60℃下反应 2 小时。减压下从反应混合物中除去水和未反应的二甲基乙烯基氯硅烷,脱水处理得到乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(粘度: 500cS、分子量: 9500、苯基含量 18 ~ 22 重量%)、乙烯基含量 0.37 ~ 0.42 重量%)(原料 B)。

### 原料 C

将甲基三氯丙基二氯硅烷 1 摩尔(211.05g)、1 摩尔(129.03g)二甲基二氯硅烷、4 摩尔水(72g)、以及 1 摩尔二甲基乙烯基氯硅烷(120.59g)混合,使其在 60℃下反应 2 小时。减压下从反应混合物中除去水和未反应的二甲基乙烯基氯硅烷,脱水处理得到乙烯基末端甲基三氯丙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(粘度: 500cS、分子量: 9500)(原料 C)。

### 原料 D

将含有(0.0240 摩尔)5g(0.0676 摩尔)乙醇、以及 10 摩尔水的 0.01 摩尔的盐酸水溶液加至 5g(0.0240)四乙氧基硅烷中,室温搅拌 2 小时。向其中加入对四乙氧基硅烷来说为 4 摩尔当量的二甲基乙烯基氯硅烷 11.58g(0.096 摩尔),在 60℃下反应 2 小时。减压下从反应混合物中除去乙醇、水和未反应的二甲基乙烯基氯硅烷,脱水处理得到“乙烯基 Q 树脂”(ゲレスト公司制、粘度: 5000cS)的同等品 (原料 D)。

### 原料 E

向 5g(0.0189 摩尔)四异丙氧基钛中加入含有乙酰丙酮 1.89g(0.0189 摩尔)、异丙醇 5g、4 摩尔水的 0.01 摩尔的盐酸水溶液,室温搅拌 2 小

时。向其中加入对四异丙氧基钛来说为 4 摩尔当量的二甲基乙烯基氯硅烷 9.12g(0.0756 摩尔), 在 60℃ 下反应 2 小时。减压下从反应混合物中除去异丙醇、乙酰丙酮、水和未反应的二甲基乙烯基氯硅烷, 得到乙烯基末端钛氧化物缩合物 (原料 E)。

#### 原料 F

向 5g(0.0130 摩尔)四丁氧基锆中加入含有乙酰丙酮 2 摩尔当量、丁醇 5g、4 摩尔当量水的 0.01 摩尔的盐酸水溶液, 室温搅拌 2 小时。向其中加入对四丁氧基锆来说为 4 摩尔当量的二甲基乙烯基氯硅烷 6.27g(0.052 摩尔), 在 60℃ 下反应 2 小时。减压下从反应混合物中除去异丙醇、乙酰丙酮、水和未反应的二甲基乙烯基氯硅烷, 得到乙烯基末端锆氧化物缩合物 (原料 F)。

#### 原料 G

向 5g(0.0183 摩尔)的三仲丁氧基铝中加入含有乙酰丙酮 1 摩尔当量、丁醇 5g、4 摩尔当量水的 0.01 摩尔的盐酸水溶液, 室温搅拌 2 小时。向其中加入对三 sec-丁氧基铝来说为 4 摩尔当量的二甲基乙烯基氯硅烷 8.83g(0.0732 摩尔), 在 60℃ 下反应 2 小时。减压下从反应混合物中除去异丙醇、乙酰丙酮、水和未反应的二甲基乙烯基氯硅烷, 得到乙烯基末端铝氧化物缩合物 (原料 G)。

#### 原料 H

向 5g(0.0168 摩尔)的二苯基二氯锆烷中加入 2 摩尔当量的水、4 摩尔当量的二甲基乙烯基氯硅烷 8.10g(0.0672 摩尔), 在 60℃ 下反应 2 小时。减压下从反应混合物中除去水和未反应的二甲基乙烯基氯硅烷, 得到乙烯基末端锆氧化物缩合物 (原料 H)。

#### (原料 I)

取代在原料 A 制备中使用的 1 摩尔二甲基乙烯基氯硅烷, 使用 1 摩尔的烯丙基二甲基氯硅烷, 除此之外和原料 A 的配制相同, 配制(原料 I)。

#### 光部件

#### (光纤)

准备玻璃制单模型光纤(包层直径  $120\mu\text{m}$ , 纤芯直径:  $10\mu\text{m}$ , 纤芯折射率: 1.46、包层折射率: 1.44).

#### 透镜

准备玻璃制微型透镜(自动聚焦微型透镜 SMC18)、直径: 1.8mm、长度: 4.43mm(0.23 步距、中心部分的折射率: 1.580、分布系数  $g=0.326$ 、1 个步距( $=2\pi/g$ ) = 19.27mm.

#### 曲面透镜

准备玻璃制微型透镜(日本板硝子株式会社制自动聚焦微型透镜 LBP20)、直径: 2.0mm、长度: 约 1.5mm ( $NA=0.30$ ).

#### 滤光片

准备使氧化硅(折射率: 1.46)、氧化钛(折射率: 2.1)交替层合在玻璃基板(折射率: 1.46)的单侧表面上的带通滤光片.

#### 光波导

在用 0.1N 盐酸水解丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷得到的氧化硅原料溶液和用等摩尔的丙烯酸处理后的四丁氧基锆的氧化锆原料进行混合以使 Si:Zr 比例为 1:1 后的液体组合物中, 相对总量添加进 3 重量% 的光自由基引发剂, 得到光导玻璃形成用液. 用旋转涂附法将其涂附在成膜  $8\mu\text{m}$  的氧化硅膜的硅衬底(在其端部形成有光纤固定用 V 字槽)上, 在  $80^\circ\text{C}$  加热处理 10 分钟, 之后中间存在着光掩模地用高压汞 (10mW, 15 秒) 灯使波导部分曝光. 用异丙醇溶解除去未曝光的部分. 使得硅和锆的比率变成 1.2:1 进行混合后的液体组合物涂附在其上边, 使之干燥后, 就可以得到埋入型波导.

#### 波导型衍射光栅

利用 2 光束干涉曝光法在上述光波导上形成布喇格衍射光栅, 就可以得到波导型衍射光栅.

将以上光部件的相关部位的折射率总结示于表 3 中.

#### 粘接剂组合物的配制:

如表 1 所述, 对于上述第 1 原料中的链烯基总数, 使得含有 0.4~6.0 倍的个数的氢原子那样地, 添加进甲基 H 硅氧烷-二甲基硅氧烷



共聚物 - J(粘度: 25 ~ 35cS、分子量: 2, 000)或者甲基 H 硅氧烷 - 苯基甲基硅氧烷共聚物 - K(粘度: 100Cs)(下面称共聚物 J、K 为第 2 原料), 对于总量, 混合进 100ppm 的铂催化剂(铂 - 二乙基四甲基二硅氧烷配合物), 得到粘接剂组合物(1) ~ (17)。

将 10mg 上述粘接剂组合物(1) ~ (17)滴下至第 1 滑动式玻璃(25mm × 50mm × 1.2mm)上, 立即将第 2 滑动玻璃重叠于其上边, 使粘接组合物扩展成 25mm × 25mm 的宽度, 将其在 200℃ 的热板上加热 15 分钟, 观察第 1 和第 2 滑动玻璃之间粘接层的外观, 检查是否有气泡产生和白浊。另外将 1g 粘接剂组合物加入到溶剂 3ml 的玻璃制样品瓶中, 在 200℃ 加热处理 30 分钟, 测定加热处理前后的体积, 评价用  $100 \times (\text{加热前体积} - \text{加热后体积}) / (\text{加热前体积})$  表示的体积收缩率。为了评价粘接层的粘接强度[凝聚破坏率], 用 50cm/分的速度向相反反方向拉粘接层两侧的玻璃板, 测定粘接(剪切)强度(N/mm<sup>2</sup>), 结果示于表 2。在实施例(粘接剂组合物(1) ~ (17))中, 在热处理中任何一个都没有产生气泡, 体积收缩极小, 另外粘接强度也是充分的。粘接强度试验后的粘接层在粘接层内部发现有破坏而在和玻璃之间的界面处没有破坏。

#### 比较例 1

把 1.33ml 的聚二甲基硅氧烷(PDMS)、35.6ml 的甲基三乙氧基硅烷(MTES)、2.67ml 的苯基三氟硅烷(PTFS)加至 100ml 样品管中(摩尔比 8:83:9)、盖上盖, 室温搅拌 5 分钟。将混合物加热至 70℃, 加入 5.4g 的水, 激烈搅拌 30 分钟。反应混合物虽然最初分离成 2 层但却变成为均匀的状态。打开盖, 在大气中放置 1 天, 自然干燥溶剂, 得到粘接剂组合物(18)。对于该粘接剂组合物和上述粘接剂组合物同样, 测定热处理中的泡产生、体积收缩、粘接强度, 结果示于表 2。至于在比较例中所示的粘接剂组合物(18), 在热处理中产生泡, 从玻璃中央到边缘部位连续地产生气泡。随着气体的产生, 看到了体积收缩, 粘接强度也变得不充分。虽然在和玻璃的界面处粘接强度试验后的粘接层没有产生破坏, 但是却观察到在粘接层内的归因于泡的存在而产生的粘接层内部的破坏和粘接层本身的破坏。上述产生的泡, 与白浊一起会

损伤粘接层的光透过性，成为使接合后的光部件的光透过损失的增加的原因。另外，粘接层体积收缩，或者归因于应进行粘接的光部件的相互距离发生变化(例如在透镜和其它的光部件的接合的场合下焦点偏离)，成为光透过损失的原因，或者成为产生粘接层内部变形或形成裂缝的原因，因而易于损害光部件的光学性质。

表 1

粘接剂							
粘接剂 No	第 1 原料				第 2 原料		氢原子数表示对链 烯基总数的比
	种类	使用量 (g)	种类	使用量 (g)	种类	使用量 (g)	
实施例							
1	A	0.5	-	-	J	0.01	1.5
2	B	0.6	-	-	J	0.01	1.5
3	C	0.5	-	-	J	0.01	1.5
4	D	0.4	-	-	J	0.01	1.5
5	E	0.4	-	-	J	0.01	1.5
6	F	0.4	-	-	J	0.01	1.5
7	G	0.5	-	-	J	0.01	1.5
8	H	0.4	-	-	J	0.01	1.5
9	A	0.26	B	0.14	J	0.01	1.5
10	A	0.08	B	0.32	K	0.01	2.0
11	B	0.16	C	0.24	J	0.01	1.5
12	B	0.28	D	0.12	J	0.01	1.5
13	A	0.16	E	0.24	J	0.01	1.5
14	A	0.16	F	0.24	J	0.01	1.5
15	A	0.2	G	0.20	J	0.01	1.5
16	A	0.32	H	0.08	J	0.01	1.5
17	I	0.40	-	-	J	0.01	1.5

表 2

粘接层							
粘接剂 No	多价烷基含 量	一价烷基含 量	折射率	玻璃粘接的		收缩率(%)	粘接强度 (N/mm <sup>2</sup> )
				泡	白浊		
1	0.2	40	1.42	无	无	不足 0.1	2.3
2	0.2	45	1.55	无	无	不足 0.1	2.4
3	0.2	45	1.39	无	无	不足 0.1	2.2
4	3.0	35	1.43	无	无	不足 0.1	2.1
5	5.0	40	1.60	无	无	不足 0.1	2.2
6	3.0	40	1.58	无	无	不足 0.1	2.3
7	2.0	30	1.57	无	无	不足 0.1	2.1
8	0.5	50	1.59	无	无	不足 0.1	2.0
9	0.2	40	1.46	无	无	不足 0.1	2.2
10	0.2	45	1.52	无	无	不足 0.1	2.3
11	0.2	45	1.49	无	无	不足 0.1	2.1
12	0.2	45	1.46	无	无	不足 0.1	2.3
13	0.2	45	1.53	无	无	不足 0.1	2.1
14	0.2	45	1.53	无	无	不足 0.1	2.2
15	0.2	45	1.49	无	无	不足 0.1	2.2
16	0.2	45	1.46	无	无	不足 0.1	2.1
17	0.2	45	1.40	无	无	不足 0.1	2.1
18	-	-	1.43	有	有	60	0.3

表 3

光部件	折射率
纤 (纤芯)	1.45
透镜 (中心部)	1.590
波导 (纤芯)	1.52
滤光片	1.46

表 4

序号	第 1 光部件	第 2 光部件	粘接剂	空隙时的输出 (dB·m)	粘接固化后的输出 (dB·m)
实施例					
1	光纤	光纤	1	11.50	11.16
2	光纤	光纤	4	11.50	11.20
3	光纤	光纤	9	11.50	11.12
4	透镜	透镜	6	11.00	10.10
5	透镜	透镜	5	11.00	10.00
6	透镜	透镜	8	11.00	10.20
7	透镜	光纤	10	11.70	11.30
8	透镜	光纤	13	11.70	11.20
9	透镜	光纤	14	11.70	11.40
10	透镜	滤光片	7	20.40	19.20
11	透镜	滤光片	2	20.40	19.60
12	透镜	滤光片	12	20.40	19.40
13	光纤	光波导	11	15.10	14.80
14	光纤	光波导	15	15.10	14.70
15	光纤	光波导型衍射光栅	16	15.10	14.80

### 实施例 1~3

#### 光纤 - 光纤接合

如图 1 所示, 使分别具有聚合物包覆层 4、芯部 2 以及包层部 3 的第 1 以及第 2 这 2 根上述单模型玻璃制光纤 1, 21 的各自的端部, 在长度为 2cm 范围内除去聚合物包覆层 4, 通过约 25  $\mu$ m 长的空隙进行对接, 在光学工作台(未画出来)上调芯, 使得从第 1 光纤的另一端部入射 1550nm 的激光, 通入第 1 光纤内, 从第 2 光纤的另一端部射出时的光损失值变成为最低那样地, 调节光纤配置。在该状态下, 将粘接剂组合物 5(粘接剂编号 1、4 以及 9)涂附在 2 根光纤间的气隙的位置上, 然后在室温下静置 2 小时, 或者利用吹风机对该涂附部分吹 110℃ 的空气约 5 分钟进行加热固化。测定比较粘接剂涂附前最初的光损失值和粘接剂组合物的涂附、固化后的光损失值(表 4 的 1~3)。

### 实施例 4~6

#### 透镜 - 透镜的接合

如图 2 所示, 将分别具有聚合物被覆层 4、纤芯部分 2 以及包层部 3 的第 1 以及第 2 这 2 根上述单模型玻璃制光纤(长度分别约为 1m、已除去了各个端部的聚合物包层 4)1, 12 的一端部, 预先用粘接剂 25 接合至 2 个上述玻璃制微型透镜 626(自动聚焦微型透镜 SMC18)的各一端部上。使该上述微型透镜 626 的另一端部相向, 在光学工作台(未画出来)上调芯, 使得从光纤-1 的另一端部入射 1550nm 的激光并通入到第 1 微型透镜 6 上, 通过约 250 $\mu$ m 的气隙, 通过第 2 微型透镜 26, 使从光纤 21 的另一端射出时的光损失值变成为最低那样地调节透镜的配置。在该状态下将粘接剂组合物 5(粘接剂编号 6、5 和 8)涂附在 2 个透镜 626 之间, 室温 2 小时或者用吹风机吹 110℃ 热风约 5 分钟, 加热固化。测定比较最初(粘接剂涂附前)的光损失值和粘接剂组合物的涂附·固化后的光损失值(表 4 的 4~6)。

#### 实施例 7~9

##### 透镜-光纤的接合、准直器组件的制作

如图 3 所示, 将光纤的一端插入玻璃制套圈 7 中, 在套圈 7 端部的凹部处使用粘接剂 25 和光纤进行固定。该连接光纤的套圈和上述玻璃制微型透镜 6 在光学工作台(未画出来)上调芯, 使得从把 1550nm 的激光固定在套圈上的光纤 1 的另一端部入射, 通过约 250 $\mu$ m 的气隙, 通过微型透镜 6 向外部射出时的光损失变成为最低那样地进行调芯, 将粘接剂组合物 5(粘接剂编号 10、13 和 14)涂附在透镜 6 和套圈 7 之间, 室温 2 小时或者用吹风机吹 110℃ 热风约 5 分钟, 加热固化, 制成准直器组件。测定比较最初(粘接剂涂附前)的光损失值和粘接剂的涂附·固化后的光损失值(表 4 的 7~9)。

#### 实施例 10~12

##### 透镜和滤光片的接合

在上述透镜-透镜的接合的实施例(4~6)中, 除去使用预先固定好上述滤光片 8 和上述透镜 6 的带滤光片的透镜取代第 1 透镜, 和使用粘接剂组合物 5(粘接编号 7、2 和 12)取代粘接剂(粘接剂编号 6、5 和 8)之外与透镜透镜的接合的实施例同样, 如图 4 所示那样地进行(表 4

的 10~12)。

#### 实施例 13~14

##### 光纤和光波导的接合

如图 5 所示, 在长度 2cm 的范围内除去聚合物包层 4 后, 用粘接剂 11 将具有聚合物被覆层 4、纤芯部分 2 以及包层部分 3 的上述单模型玻璃制光纤(长度分别约为 1m)1 的端部固定在导波路的 V 字槽上, 通过约 25  $\mu$ m 长的气隙, 使其端部与上述光导波路芯 9 的端部对接, 进行调芯。使得从第 1 光纤的另外端部入射 1550nm 的激光, 通入第 1 光纤内, 从光导波路芯的另外端部射出时的光损失值变成为最低那样地, 调节光纤 1 的配置, 将粘接剂组合物 5(粘接剂编号 11、15)涂附在光纤 1 的端面 and 光导波路芯 9 端面之间气隙的位置上, 然后在室温静置 2 小时, 或者利用吹风机向该涂附部分吹 110℃ 的空气约 5 分钟, 加热固化。测定比较粘接剂涂附前最初的光损失值和粘接剂组合物的涂附、固化后的光损失值(表 4 的 13~14)。

#### 实施例 15

使用上述导波路型衍射光栅取代在实施例 13~14 中使用的光导波路元件, 使用粘接剂组合物 5(粘接剂编号 16)取代在实施例 13~14 使用的粘接剂组合物 5(粘接剂编号 11 以及 15), 除此之外, 和实施例 13~14 同样地进行光纤和光波导型衍射光栅的接合, 和实施例 4~6 同样地进行测定, 结果示于表 4 的 15。

#### 实施例 16

取代在实施例 4~6 中在透镜 6, 26 之间涂附粘接剂组合物 5, 如图 7 所示, 将透镜 6, 26 以及套管 12 之间的空间上填充粘接剂组合物 5(粘接剂编号 4), 除此之外, 和实施例 4~6 同样地进行透镜之间的接合。光损失和实施例 4 是完全相同的值。

#### 实施例 17~22、参考例

使用以下成分配制粘接剂组合物。

(A) 成分——末端乙烯基聚二甲基硅氧烷(粘度: 1, 000CS/分子量: 28000 简称[VPDMS])、以及乙烯基末端聚二苯基硅氧烷-二甲基

硅氧烷共聚物(粘度: 5, 000CS/分子量: 35300 简称[VDPHS-DMS]).

(B) 成分———甲基 H 硅氧烷—二甲基硅氧烷共聚物 (粘度: 25~35cS、分子量: 约 2000 简称[MHS-DMS ])、以及甲基三氟丙基硅氧烷(二甲基硅氧烷)共聚物 (分子量: 2000 简称[MTFPS]).

(C) 成分———铂—二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物

(D) (D-1)成分———1, 3, 5, 7-四乙烯基-1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷(分子量: 344.66、简称[TTVTMSTS])、1, 3, 5-三乙烯基-1, 3, 5-三甲基三硅氧烷(分子量: 258.50、简称[TVTMTS])以及四丙氧基硅烷(分子量: 256.37、简称[TAOS]).

(D-2)成分———1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷 (分子量: 240.51 简称[TMSTS])以及、1, 3, 5, 7-四乙基-2, 4, 6, 8-四甲基环四硅氧烷 (分子量: 348.78、简称[TETMSTS]).

就是说, 如表 5 所示, 使得在上述(B)成分以及上述(D-2)成分中, 对于(A)成分含量中的链烯基以及上述(D-1)成分含量中的链烯基的总个数, 含有 0.4~6.0 倍的个数的上述氢原子那样地, 而对于(A)~(D)成分的合计重量来说添加进 100ppm 重量的(C)成分后, 使上述成分进行混合, 得到粘接剂组合物(N~U).

粘接强度和其它的测定

将 10mg 上述粘接剂组合物(P1~U)滴下至第 1 滑动式玻璃(25mm×50mm×1.2mm)上, 随即将第 2 滑动玻璃重叠于其上边, 使粘接组合物扩展成 25mm×25mm 的宽度, 将其在 200℃的热板上加热 15 分钟, 观察第 1 和第 2 滑动玻璃之间粘接层的外观, 检查是否有气泡产生和白浊出现. 另外将 1g 粘接剂组合物加入容积 3ml 的玻璃制样品瓶中, 在 200℃加热处理 30 分钟, 测定加热处理前后的体积, 评价可以用  $100 \times (\text{加热前体积} - \text{加热后体积}) / (\text{加热前体积})$  表示的体积收缩率(%). 另外, 和上述一样地使上述粘接剂组合物在 2 片滑动玻璃之间扩展, 在室温维持 24 小时之后, 如表所示, 在室温、100℃或 200℃维持 1 小时. 然后, 为了评价该粘接层初始的粘接强度[凝聚破坏率], 用拉力实验机以 50cm/分的速度向相反方向拉粘接层两侧的玻璃板, 测定

粘接(剪切)强度( $\text{N}/\text{mm}^2$ )。另外,作为耐久性试验,测定在24小时煮沸之后的粘接强度、以及在上述煮沸后,在 $85^\circ\text{C}$ 的温度下保持85%的相对湿度的恒温槽中放置500小时(高温多湿实验),和上述同样地测定粘接强度。

关于实施例17~22以及参考例的结果示于表6、表7。在实施例17~22中,任何一个都没有在热处理中看到产生气泡,体积收缩极小,不足0.1%,此外粘接强度初始和煮沸实验之后的值为 $5\text{N}/\text{mm}^2$ 以上,高温多湿实验后的粘接强度也是 $4\text{N}/\text{mm}^2$ 以上,是良好的。在粘接强度试验之后的粘接层,在粘接层内部发现了破坏,而在和玻璃的界面处没有产生破坏。与此相对,对于比较例2粘接强度特别是煮沸实验之后以及高温多湿实验之后的粘接强度是不充分的。

表5

序号	粘 接 剂	(A)成分		(B)成分		(C)成分		氢原子数 表示对链 烯基总数 的比
		种类	使用量 (重量%)	种类	使用量 (重量%)	种类	使用量 (重量%)	
实施例								
17	N	VPDMS	90	MHS-DMS	7.5	TVTMSTS	2.5	0.9
18	P	VPDMS	80	MHS-DMS	15	TVTMTS	5	0.9
19	Q	VDPbS-DMS	90	MHS-DMS	7.5	TVTMSTS	2.5	1.0
20	R	VPDMS	90	MHS-DMS	7.5	TETMSTS	2.5	0.9
21	S	VPDMS	90	MTFPS	8.0	TMSTS	2.0	1.0
22	T	VDPbS-DMS	90	MHS-DMS	8.0	TAOS	2.0	1.2
参考例	U	VPDMS	98	MHS-DMS	2.0	—	—	1.1



表 6

序号	粘接剂	折射率	粘接层外观		收缩率(%)
			泡	白浊	
实施例					
17	N	1.45	无	无	不足 0.1
18	P	1.44	无	无	不足 0.1
19	Q	1.50	无	无	不足 0.1
20	R	1.44	无	无	不足 0.1
21	S	1.45	无	无	不足 0.1
22	T	1.50	无	无	不足 0.1
参考例	U	1.43	无	无	不足 0.1

表 7

序号	粘接剂	热处理温度 (℃)(1 个时间)	剪切强度(N/mm <sup>2</sup> )		
			初期	煮沸试验后	高温多湿试验后
实施例					
17-1	N	室温	7	7	7
17-2	N	100	7	7	7
17-3	N	200	7	7	7
18-1	P	室温	6	6	6
18-2	P	100	6	6	6
18-3	P	200	8	8	8
19-1	Q	100	5	5	5
19-2	Q	200	5	5	5
20	R	200	5	5	4
21	S	200	6	5	5
22	T	200	5	5	4
参考例	U	200	4	2	2

### 实施例 23

#### 光纤和光纤的接合

如图 1 所示, 将分别具有聚合物被覆层 4、纤芯部分 2 以及包层部分 3 的第 1 和第 2 这 2 根上述单模型玻璃制光纤(长度分别约为 1m)1 的各个端部, 在长度 2cm 的范围内除去聚合物包层 4, 通过约 25 $\mu$ m 长的气隙, 使它们的端部对接, 在上述光学工作台的上边进行调芯。

使得从第 1 光纤的另外端部入射波长 1550nm 的激光, 通入第 1 光纤内, 从第 2 光纤 21 的另一端部射出时的光损失值变成为最低那样地, 调节光纤的配置。在该状态下, 将粘接剂组合物 5 涂附在 2 根光纤之间气隙的位置上, 然后在室温静置 2 小时, 或者利用吹风机向该涂附部分吹 110℃ 的空气约 5 分钟, 加热固化。测定比较粘接剂涂附前最初的光损失值和粘接剂组合物的涂附、固化后的光损失值, 结果示于表 8。

#### 实施例 24

##### 透镜-透镜的接合

如图 2 所示, 用粘接剂 25 预先把分别具有聚合物被覆层 4、纤芯部分 2 以及包层部分 3 的第 1 和第 2 这 2 根上述单模型玻璃制光纤(长度分别约为 1m, 已分别除去一端部的聚合物包附层 4)1, 21 的一端部, 接合到 2 个上述玻璃制微型透镜 6, 26(自动聚焦微型透镜 SMC18)的各一端上。使上述的微型透镜 6, 26 的另外的端部相向, 在上述光学工作台上边调芯, 使得从光纤 1 的另外端部入射波长 1550nm 的激光, 通入第 1 微型透镜 6, 通过约 250 $\mu$ m 的气隙, 通过微型透镜 26, 从光纤 21 的另外端部射出时的光损失值变成为最低那样地, 调节光纤的配置。在该状态下, 将粘接剂组合物 Q(5) 涂附在 2 个透镜 6, 26 之间, 然后在室温静置 2 小时, 或者利用吹风机向该涂附部分吹 110℃ 的空气约 5 分钟, 加热固化。测定(粘接剂涂附前)最初的光损失值和粘接剂的涂附、固化后的光损失值, 结果示于表 8。

#### 实施例 25

##### 透镜-光纤的接合、准直器组件的制作

如图 3 所示, 将光纤 1 的一端插入玻璃制套圈 7 中, 在套圈 7 端部的凹部处, 使用粘接剂 Q(25) 预先和光纤进行固定。在光学工作台上边对该带光纤的套圈和上述玻璃制微型透镜 6 进行调芯, 使得从固定在套圈上的光纤 1 的另端部入射 1550nm 激光, 通过约 250 $\mu$ m 的气隙, 使通过微型透镜 6 向外部射出后的光损失变成为最低那样地进行调芯, 然后将粘接剂组合物 Q(5) 涂附在透镜 6 和套圈 7 之间, 室温 2 小

时或者用吹风机吹 110℃ 热风约 5 分钟，加热固化，制成准直器组件。测定比较最初（粘接剂涂附前）的光损失值和粘接剂的涂附·固化后的光损失值，结果示于表 8。

#### 实施例 26

##### 透镜-滤光片的接合

在上述透镜-透镜的接合的实施例 24 中，使用预先固定上述滤光片 8 和上述透镜 6 的带滤光片的透镜取代第 1 透镜，使用粘接剂组合 P(5)取代粘接剂 Q，除此之外和实施例 8 同样，如图 4 所示，接合透镜和滤光片。测定比较最初（粘接剂涂附前）的光损失值和粘接剂的涂附·固化后的光损失值，结果示于表 8。

#### 实施例 27

##### 光纤-光波导的接合

如图 5 所示，利用粘接剂 11 把具有聚合物包覆层 4、芯部 2 以及包层部 3 的上述单模型玻璃制光纤(长度分别约为 1m)1 的端部，在长度 2cm 的范围内除去聚合物包层 4 后，固定在导波路的 V 字槽上，通过约 25  $\mu$ m 长的气隙使其端部与上述光导波路芯 9 的端部对接后进行调芯。使得从第 1 光纤的另外端部入射波长 1550nm 的激光，通入第 1 光纤内，从光导波路芯的另外的端部射出时的光损失值变成为最低那样地，调节光纤 1 的配置，将粘接剂 Q 涂附在光纤 1 的端面和光导波路芯 9 端面之间的位置上，然后在室温静置 2 小时，或者利用吹风机向该涂附部分吹 110℃ 的空气约 5 分钟，加热固化。测定比较粘接剂涂附前最初的光损失值和粘接剂组合物的涂附、固化后的光损失值，结果示于表 8。

#### 实施例 28

使用上述波导型衍射光栅取代实施例 27 中使用的光波导元件，使用粘接剂组合物 T 取代实施例 27 使用的粘接剂 Q，除此之外，与实施例 27 同样进行光纤和光波导型衍射光栅的接合，与实施例 27 进行同样的测定，结果示于表 8。

#### 实施例 29

### 透镜 - 透镜架的接合

如图 6 所示, 将上述曲面透镜 9 镶嵌在不锈钢制的透镜架(日本板硝子株式会社制(SF20T))1 上, 使粘接剂组合物 N(5)含浸在曲面透镜的外周和透镜架的缝隙间, 在室温放置 2 小时, 或者用吹风机吹 110℃的热风使其加热固化, 通过粘接剂接合透镜和架。对接合体评价 24 小时煮沸前的气密性(初始气密性)和煮沸后的气密性。气密性试验, 利用气体检测器测定将透镜架的单侧空间减压到 5Pa 以下, 向透镜架的另外空间供给 He 气, 通过曲面透镜和透镜架之间的粘接层部分漏到减压空间内的 He 气的量, 若该值不足  $1.0 \times 10^{-7}$  (Pa.m<sup>3</sup>/s), 则气密性优秀(O), 若上述值以上不足  $1.0 \times 10^{-7}$  (Pa.m<sup>3</sup>/s), 则气密性良好, 若在  $1.0 \times 10^{-7}$  (Pa.m<sup>3</sup>/s) 以上, 则气密性不良。结果如表 9 所示, 初始气密性以及煮沸后的气密性都优秀。

### 实施例 30

#### 透镜 - 套圈的接合

如图 7 所示, 向透镜 6,26 以及不锈钢制套管 12 之间的空间上涂附填充接合粘接剂组合物 Q(5), 取代在实施例 24 中向透镜 6, 26 之间涂附粘接剂组合物 Q, 除此之外, 与实施例 24 同样地进行透镜之间的接合。与实施例 29 同样, 在试验前后用上述气密性试验评价煮沸的该粘接体。结果如表 9 所示, 初始气密性和煮沸后的气密性都优秀。

### 实施例 31

#### 光纤 - 透镜 - 套管的接合

将上述玻璃制微型透镜镶嵌到石英制的圆筒状架中, 透镜和架之间浸透粘接剂 R, 室温 2 小时, 或者用吹风机吹 110℃的热风使其加热固化。对带架的透镜的另一端面进行研磨, 形成从对光轴的垂直面算起倾斜 8 度的端面, 在其端面上边, 形成由氧化硅薄膜和氧化钛薄膜组成的多重反射防止膜。与实施例 24 同样, 准备带光纤的套圈。与上述进行同样地倾斜加工带光纤的套圈的端面, 然后, 在其上边形成反射防止膜。如图 8 所示, 使得这些带反射防止膜 18、19 的倾斜端面 22、23 隔以间隔 250 μm, 两端面变成为平行那样地, 把带架 13 的透镜 16

和带纤 22 的套管 17 配置在不锈钢(SUS)制或铝制的圆筒状套管 15 中后,在光学工作台(未画出来)上边调芯。利用毛细管作用使粘接剂 S(27)浸透到带架的透镜 16 和套管 15 之间的间隙中,室温 2 小时,或者用吹风机吹 110℃ 的热风使其加热固化。然后,和上述同样使粘接剂 S(28)浸透到带光纤套圈 17 和套管 15 之间的间隙中,通过套管接合光纤和透镜。与实施例 29 同样地进行测定,利用上述气密性试验评价该接合体。该结煮沸试验前后,He 气量值都不足  $1.0 \times 10^{-7}$  (Pa.m<sup>3</sup>/s),初始气密性以及煮沸后的气密性都优秀。

### 比较例 2

用比较例 1 得到的粘接剂组合物取代实施例 29 中使用的粘接剂组合物 N 进行接合,除此之外,和实施例 29 同样进行透镜和架之间的接合。和实施例 29 同样利用上述气密性试验评价煮沸试验前后的该粘接体。结果如表 9 所示,初始气密性的气密性都优秀,煮沸后的气密性比实施例 29 差。

表 8

实施例序号	第 1 光部件	第 2 光部件	粘接剂	空隙时的输出 (dB·m)	接着固化后的输出 (dB·m)
23	光纤	光纤	N	11.5	11.2
24	透镜	透镜	Q	11.0	10.1
25	透镜	光纤	Q	11.7	11.3
26	透镜	滤光片	P	20.4	19.2
27	光纤	光波导	Q	15.1	14.8
28	光纤	光波导型衍射光栅	T	15.1	14.8

表 9

序号	第 1 部件	第 2 部件	粘接剂	气密性	
				初期	煮沸试验(24 小时)后
实施例 29	透镜	透镜架	N	○	○
实施例 30	透镜	套圈	Q	○	○
比较例 2	透镜	透镜架	比较例 1	○	△

如上所述，倘采用本发明，则可以得到能防止粘接固化过程中的气体的产生和收缩，同时，可以得到粘接强度好，光透过损失少，耐环境性(耐热性、耐风化性、耐湿度性、耐药品性)好的粘接剂组合物，以及利用该组合物接合光学部件的光学装置。

图 1

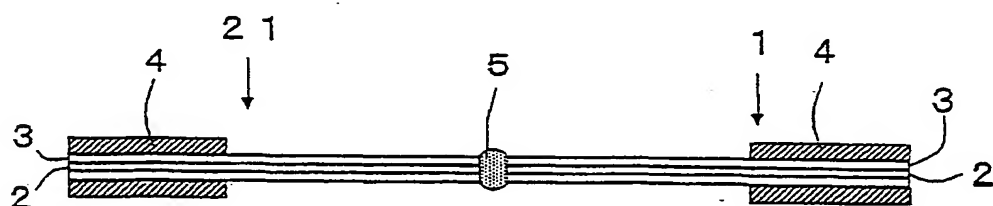


图 2

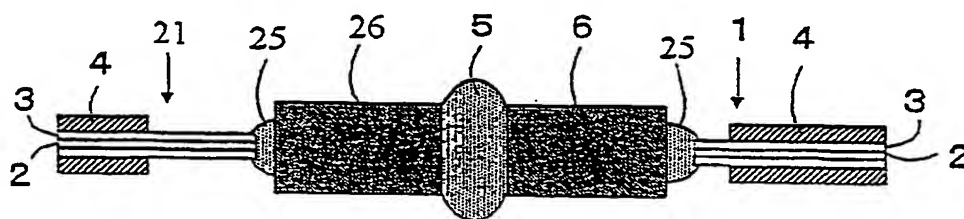


图 3

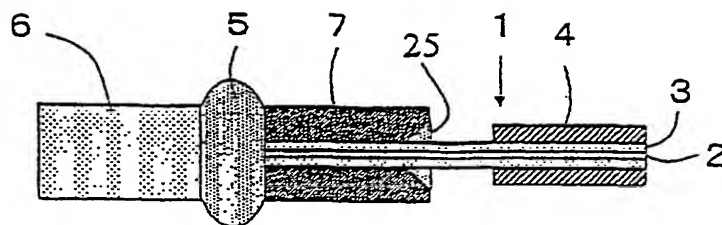


图 4

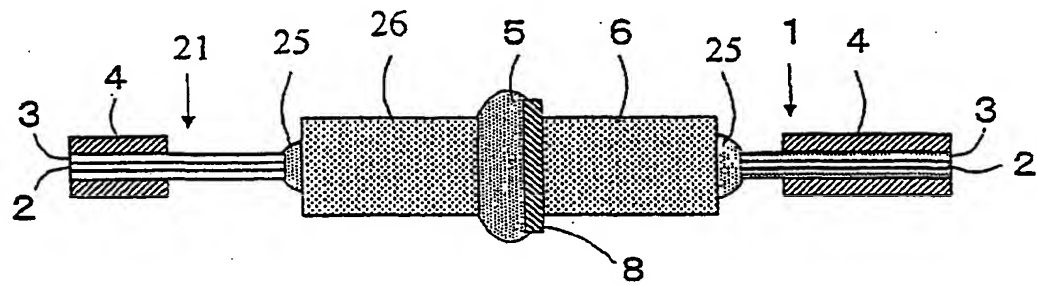


图 5

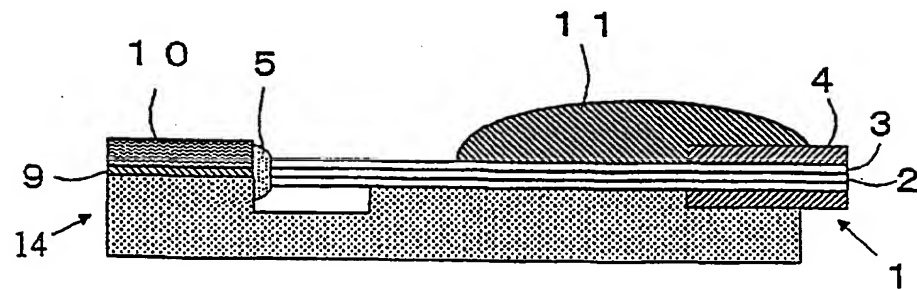




图 6

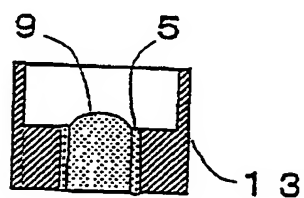


图 7

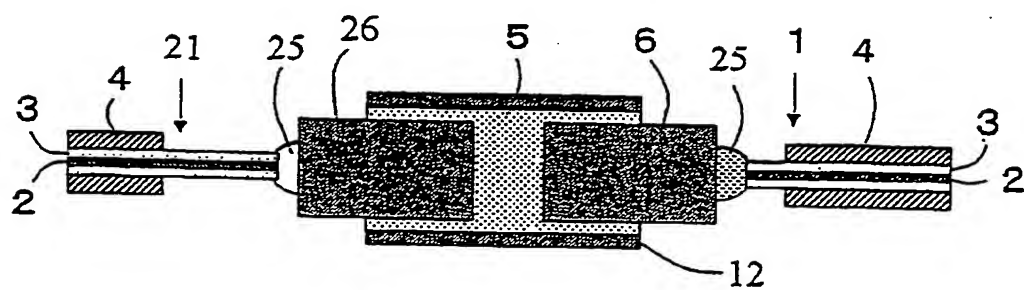


图 8

